

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

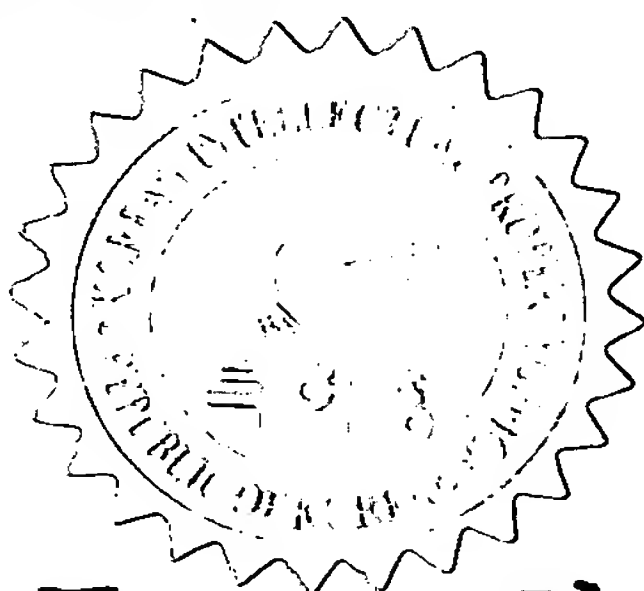
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2004-0074307  
Application Number

출원 년 월 일 : 2004년 09월 16일  
Filing Date SEP 16, 2004

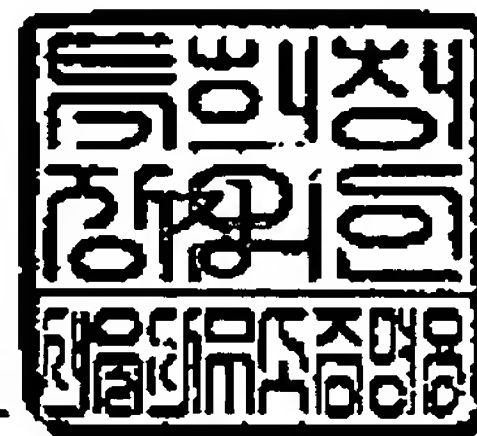
출원 인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2010년 05월 31일



특허청

COMMISSIONER



◆ This certificate was issued by Korean Intellectual Property Office. Please confirm any forgery or alteration of the contents by an issue number or a barcode of the document below through the KIPOnet- Online Issue of the Certificates' menu of Korean Intellectual Property Office homepage ([www.kipo.go.kr](http://www.kipo.go.kr)). But please notice that the confirmation by the issue number is available only for 90 days.

출원번호: 10-2004-0074307

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	특허출원서
<b>【권리구분】</b>	특허
<b>【수신처】</b>	특허청장
<b>【참조번호】</b>	0006
<b>【제출일자】</b>	2004.09.16
<b>【국제특허분류】</b>	C08F
<b>【발명의 국문명칭】</b>	극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체 제조용 촉매 시스템, 이를 이용한 중합체 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 올레핀 중합체 및 상기 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름
<b>【발명의 영문명칭】</b>	Catalysts for polymerizing cyclic olefin having polar funtional group, Polymerizing methods using the catalysts, Olefin polymer produced by the methods and optical anisotropic film comprising the polymer
<b>【출원인】</b>	
<b>【명칭】</b>	주식회사 엘지화학
<b>【출원인코드】</b>	1-2001-013456-3
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	이영필
<b>【대리인코드】</b>	9-1998-000334-6
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2004-054126-0
<b>【발명자】</b>	

출원번호: 10-2004-0074307

【성명의 국문표기】 윤성철

【성명의 영문표기】 Y00N,Sung Cheol

【주민등록번호】 701013-1XXXXXX

【우편번호】 305-729

【주소】 대전 유성구 전민동 청구나라아파트 106-502

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 전성호

【성명의 영문표기】 CHUN,Sung Ho

【주민등록번호】 650325-1XXXXXX

【우편번호】 305-340

【주소】 대전 유성구 도룡동 현대아파트 101-806

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김원국

【성명의 영문표기】 KIM,Won Kook

【주민등록번호】 671203-1XXXXXX

【우편번호】 302-280

【주소】 대전 서구 월평동 302 황실타운 115-1203

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 임태선

출원번호: 10-2004-0074307

【성명의 영문표기】 LIM, Tae Sun  
【주민등록번호】 730712-1XXXXXX  
【우편번호】 305-340  
【주소】 대전 유성구 도룡동 LG사택 7-202  
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김현  
【성명의 영문표기】 KIM, Heon  
【주민등록번호】 730510-2XXXXXX  
【우편번호】 555-050  
【주소】 전남 여수시 안산동 435 도원LG사택 5-501  
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이정민  
【성명의 영문표기】 LEE, Jung Min  
【주민등록번호】 750115-2XXXXXX  
【우편번호】 730-320  
【주소】 경북 구미시 인의동 824-1  
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 백경림  
【성명의 영문표기】 PAIK, Kyung Lim

출원번호: 10-2004-0074307

【주민등록번호】 771217-2XXXXXX

【우편번호】 301-841

【주소】 대전 중구 중촌동 401-2 9/4

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

이영필 (인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 38,000 원

【가산출원료】 52 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 38,000 원

## 【요약서】

### 【요약】

단량체에 포함된 극성 작용기에 의한 축매 비활성화가 없고, 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체를 고분자량 및 높은 수율로 제조할 수 있는 축매 시스템 및 이를 이용한 중합체 제조방법이 제공된다.

본 발명에 의한 올레핀 중합용 축매와 이를 이용한 중합체 제조 방법에 따르면, 우수한 열적 화학적 안정성을 가지는 축매 시스템으로 인하여, 모노머의 극성 작용기에 의한 축매의 비활성화를 억제할 수 있기 때문에, 폴리올레핀 중합시 중합체의 분자량이 100,000이상이고, 중합수율도 60%이상인 폴리올레핀을 제조할 수 있으며, 축매의 활성이 우수하기 때문에, 축매 대 모노머의 사용량을 1/5000 내지 1/20,000의 범위로 사용할 수 있어, 축매 잔사를 제거하는 단계가 필요없다.

### 【색인어】

극성 작용기를 갖는 고리형 폴리올레핀, 노보넨, 축매 비활성화, 포스포늄, 13족 화합물, 10족 전이금속

【명세서】

【발명의 명칭】

극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체 제조용 촉매 시스템, 이를 이용한 중합체 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 올레핀 중합체 및 상기 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름{Catalysts for polymerizing cyclic olefin having polar functional group, Polymerizing methods using the catalysts, Olefin polymer produced by the methods and optical anisotropic film comprising the polymer}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

[0001] 본 발명은 극성 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매와 중합체 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매 시스템 및 이를 이용한 중합체 중합 방법, 이 방법에 의해 제조된 올레핀 중합체 및 상기 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름에 관한 것이다.

[0002] 고분자 중합에서 사용되는 촉매시스템에서 종래의 일반적인 복수 활성점 촉매인 균일계 지글러-나타 촉매계는 촉매의 반응성을 향상시키기 위한 조촉매로 메틸알루미늄옥센(MAO)을 사용하였으나 촉매 전구체 대비 과량 사용해야 하기 때문에 경제성 및 후처리 문제를 지니고 있었다.

[0003] 이후 메탈로센 계열로 대표되는 단일 활성점 촉매가 등장함에 따라 이러한

출원번호: 10-2004-0074307

문제의 해결책으로 촉매 전구체에 단일 양이온 활성화종을 부여할 수 있는 -1 혹은 -2 정도의 낮은 전하와 전하의 비편제화(Delocalization)에 용이한 퍼플루오르아릴 보레이트형태의 비배위 음이온이 조촉매로 등장하게 되었다 (Chem. Rev. 1988, Vol. 88, 1405-1421; Chem. Rev. 1993, Vol. 93, 927-942).

[0004] 이러한 음이온은 알키드(alkide) 혹은 하이드라이드(hydride) 제거 반응을 하는 트리틸(trityl) 혹은 양성자화 반응(protonolysis)을 하는 디알킬암모늄 양이온과 함께 염형태로 사용된다.

[0005] 중합반응시에 조촉매의 양이온 부분이 금속 전구체의 이탈기와 반응하여 금속 전구체에 양이온성을 부여하고 조촉매의 음이온부분과 이온쌍을 형성한다. 이때 음이온은 금속과 약하게 배위되어 있고 올레핀 단량체와 쉽게 교환되며 그 결과 중합 반응이 일어난다.

[0006] 그런데, 이러한 이온쌍은 실질적인 촉매활성종 역할을 하는 반면, 열적 및 화학적으로 불안정한 상태이므로 용매, 단량체 등에 민감하게 반응하여 촉매의 반응성을 감소시키기 쉽다.

[0007] 이와 같이 단량체 등에 의해 촉매 시스템의 반응성이 감소하는 예로서 노보넨과 같은 고리형 올레핀에 극성기를 도입하려는 경우를 들 수 있다.

[0008] 고리형 올레핀 중합체는 노보넨과 같은 고리형 단량체로 이루어진 중합체로서 기존 올레핀계 중합체에 비해 투명성, 내열성, 내약품성이 우수하고 복굴절율과 수분흡수율이 매우 낮아 CD, DVD, POF(Plastic Optical Fiber)와 같은 광학소재, 커패시



출원번호: 10-2004-0074307

터 필름, 저유전체와 같은 정보전자소재, 저흡수성 주사기, 블리스터 팩키징 (Blister Packaging) 등과 같은 의료용 소재로 다양하게 응용될 수 있다.

[0009] 그런데, 일반적으로 고분자가 정보 전자 소재 용도로 사용되기 위해서는 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 나이트라이드, 알루미늄, 구리, 알루미늄, 금, 은, 백금, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 크로뮴 등과 같은 금속 표면에 대한 접착성이 요구되므로, 이러한 노보넨계 중합체의 금속 부착성 및 여러 가지 전기적, 광학적, 화학적 물리적 특성을 조절하기 위하여, 노보넨계 단량체에 극성 작용기를 도입하려는 시도들이 이루어졌다

[0010] 예를 들어, 미국특허 제5,705,503호에는 촉매 복합체로서  $((\text{Allyl})\text{PdCl})_2/\text{AgSbF}_6$  를 사용하여, 극성 작용기가 있는 노보넨계 단량체를 중합하는 방법이 개시되어 있으나, 촉매 대 모노머의 비율이 1:100 내지 1:250으로서 촉매 사용량이 과량이기 때문에 최종적으로 얻어지는 중합체 내에 상기 촉매 잔사가 다량으로 남아 있게 되어 상기 중합체가 향후 열적 산화에 의해 열화될 염려가 있으며, 광 투과도 역시 열악해질 염려가 있었다.

[0011] 또한 양이온형  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$  촉매에 의해 에스테르 노보넨 단량체를 중합하는 경우 중합 수율이 낮고 엑소(exo) 이성질체만 선택적으로 중합되는 경향을 보였으며, (Sen, A.; Lai, T.-W. J. Am. Chem. Soc. 1981, Vol. 103, 4627-4629) 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨을 중합하는 경우, 촉매를 단량체 대비 약 1/100에서 1/400 까지의 과량으로 사용해야 하므로, 중합 후 촉매 잔사를 제

출원번호: 10-2004-0074307

거하기가 곤란하다는 문제점이 있었다.

[0012] 미국특허 제6,455,650호에는 촉매 복합체로서  $[(R')_2M(L')_x(L'')_y]_b[WCA]_d$  등을 사용하고, 여기에 사용되는 리간드로는 알릴기 등의 하이드로카르빌기를 포함하는 탄화수소를 사용하여 작용기가 있는 노보넨계 단량체를 중합하는 방법이 개시되어 있으나, 카보닐기 등의 극성 작용기가 있는 노보넨계 단량체를 중합하는 경우에는 그 수율이 5%로서 매우 낮기 때문에, 카보닐기 등의 극성 작용기를 갖는 중합체의 제조에는 부적합하다는 문제점이 있었다.

[0013] 또한, 리피안 등에 의한 문헌 (Sen, et al., Organometallics 2001, Vol. 20, 2802-2812)에서는  $[(1,5\text{-Cyclooctadiene})(CH_3)Pd(Cl)]$ 을  $PPh_3$ 과 같은 포스핀 및  $[Na]^+[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$  와 같은 조촉매로 활성화하여 에스테르 노보넨을 중합하는 반응에서 단량체 대비 약 1/400 정도의 과량의 촉매를 사용하여 40% 이하의 중합 수율로 6500 정도의 분자량을 가진 중합체를 얻은 것으로 보고하고 있다.

[0014] 상기에서 알 수 있듯이, 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합용 촉매 시스템의 경우에, 여러가지 조촉매를 사용하여 촉매 시스템을 제조하였으나 촉매가 단량체에 민감하게 반응하여, 극성 작용기에 의해 촉매가 비활성화 되거나 열적 안정성이 떨어져 고온 중합에 사용되기 어렵다는 문제점이 노출되어 극성 작용기를 갖는 일반적인 올레핀의 경우와 같이 실용적으로 요구되는 수준을 모두 만족시키는 중합수율, 수득되는 중합체의 분자량, 촉매사용량이 얻어지지 못했다.

출원번호: 10-2004-0074307

[0015] 즉, 촉매의 반응성을 증가시키기 위해 다양한 조촉매를 사용한 촉매 시스템이 극성 고리형 올레핀과 같이 반응성이 큰 작용기를 가진 경우에 대해 시도되었으나 소기의 목적을 달성하지 못했다.

[0016] 따라서, 조촉매의 구조와 전촉매의 구조를 동시에 적절하게 조절하여 용매, 단량체 등에 대해 열적 화학적 안정성을 가지게 함으로써 극성 작용기를 가진 고리형 올레핀의 경우에도 반응성이 우수하며 그 중합체를 고분자량 및 높은 수율로 제조할 수 있는 촉매 시스템의 개발이 필요하게 되었다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

[0017] 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 우수한 열적 화학적 안정성을 가져 극성 작용기에 의한 촉매의 비활성화가 없고, 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체를 고분자량 및 높은 수율로 제조할 수 있는 촉매 시스템을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 촉매 시스템을 이용하여 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체를 고분자량 및 높은 수율로 제조할 수 있는 중합 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는 유리전이 온도가 높으며, 열안정성, 산화안정성, 내화학적 및 금속 접착성이 우수한, 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체를 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명이 이루고자 하는 네 번째 기술적 과제는 상기 올레핀 중합체를 포함

출원번호: 10-2004-0074307

하여 제조된 광학 이방성 필름을 제공하는 것이다.

### 【발명의 구성】

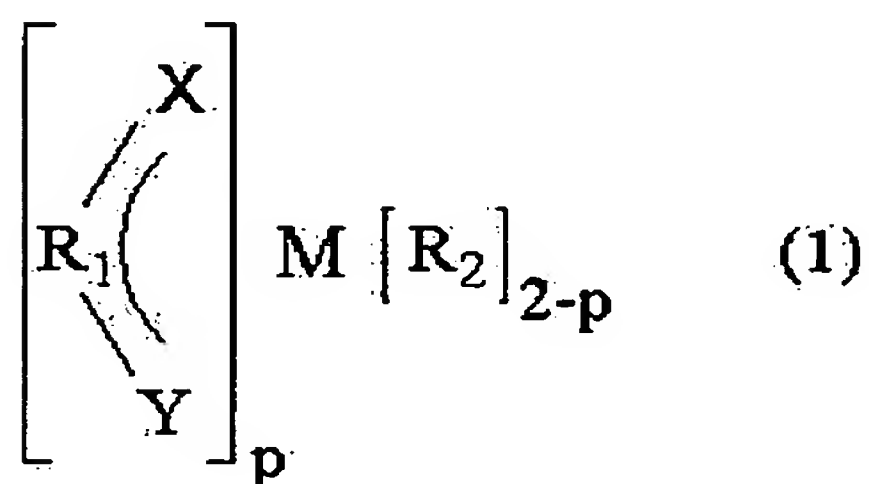
[0021] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0022] 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 단량체를 중합체로 중합시키는 상기 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템에 있어서,

[0023] i) 하기 식 1로 표시되는 금속에 직접 배위 되는 헤테로 원자를 포함하는 리간드를 가지는 10족 금속 함유 전촉매; 및

[0024] ii) 하기 식 2로 표시되는 포스포늄을 가지는 염화합물을 포함하는 조촉매로 이루어진 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템을 제공한다.

[0025] 【화학식 1】



[0026] (상기 식 1에서, X 및 Y 는 각각 S, O 및 N 중에서 선택된 헤테로 원자이거나;

[0027] 이러한 헤테로 원자들에 다시 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형

출원번호: 10-2004-0074307

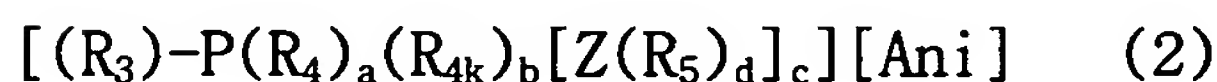
알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이 연결된 구조이고;

[0028]  $R_1$  및  $R_2$  은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며;

[0029] M은 10족 금속이며;

[0030] p는 0 내지 2임)

[0031] 【화학식 2】



[0032] (상기 식 2에서, a, b, c는 0 내지 3의 정수이고  $a+b+c=3$  이며;

[0033] Z는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

[0034] d는, Z가 산소 또는 황인 경우 1이고, Z가 질소인 경우 2이며, Z가 실리콘인 경우 3이며;

[0035]  $R_3$  은 수소 또는 알킬, 아릴기이고;

출원번호: 10-2004-0074307

[0036]

$R_4$  및  $R_{4k}$ ,  $R_5$  는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알콕시)실릴; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬)실록시; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실록시; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고, 이때 상기 각각의 치환기는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 20의 할로알킬이며;

[0037]

[Ani]은 상기 화학식 1의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄네이트,  $[SbF_6]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[AsF_6]^-$ , 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate;  $[CF_3CO_2]^-$ ), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate;  $[C_2F_5CO_2]^-$ ), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate;  $[CF_3CF_2CF_2CO_2]^-$ ), 퍼클로레이트(perchlorate;  $[ClO_4]^-$ ), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate;  $[p-CH_3C_6H_4SO_3]^-$ ),  $[SO_3CF_3]^-$ , 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 비치환된 카보레인

출원번호: 10-2004-0074307

으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나임)

[0038] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0039] 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조방법에 있어서,

[0040] i) 상기 화학식 1로 주어지는 전촉매와 상기 화학식 2로 주어지는 조촉매로 이루어진 촉매시스템을 제조하는 단계: 및

[0041] ii) 상기 촉매 혼합물을, 80℃ 내지 150℃의 온도범위에서, 하기 화학식 3의 단량체를 포함하는 유기 용액과 접촉시켜 부가중합 반응을 일으켜 부가중합체를 얻는 단계를 포함하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 부가중합체의 제조방법을 제공한다.

[0042] 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 제조방법에 의해 제조된 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체를 제공한다.

[0043] 또한, 본 발명은 상기 네 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 제조방법에 의해 제조된 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름을 제공한다.

[0044] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0045] 본 발명에 의한 올레핀 중합용 촉매와 이를 이용한 중합체 제조 방법에 따르면, 우수한 열적 화학적 안정성을 가지는 촉매 시스템으로 인하여, 모노머의 극성 작용기에 의한 촉매의 비활성화를 억제할 수 있기 때문에, 고수율로 높은 분자량의 중합체를 제조할 수 있고, 단량체 대비 촉매의 사용량을 절감시킬 수 있어, 촉매

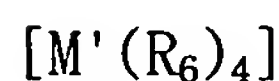
출원번호: 10-2004-0074307

잔사를 제거하는 단계가 별도로 필요없다는 것을 특징으로 한다.

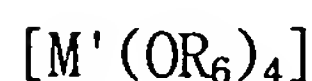
[0046]           본 발명에 사용되는 촉매 시스템은 i) 상기 화학식 1로 표시되는 금속에 직접 배위 되는 헤테로 원자를 포함하는 리간드를 가지는 10족 금속 함유 전촉매와 ii) 상기 화학식 2로 표시되는 포스포늄을 함유하는 염화합물을 포함하는 조촉매로 이루어진 것을 특징으로 하며, 상기 전촉매는 극성 반응기를 가진 모노머 등에 대해 안정성이 높으며 상기 조촉매는 암모늄 보레이트의 경우와 같이 촉매 반응성을 저하시키는 아민을 발생시키지 않는다. 대신에 포스포늄 조촉매는 10족 금속 전촉매와 반응하여 전촉매를 양이온 형태의 촉매로 활성화하고 동시에 포스핀을 발생하여 양이온 형태의 촉매를 안정화 시켜 극성 모노머의 극성기에 의한 촉매의 비활성화를 막아주는 역할을 한다. 상기의 조촉매에 대해서는 제3 내지 제6과 비교예 4에 의해 보다 구체적으로 뒷받침되고 있다.

[0047]           상기 화학식 2의 보레이트 또는 알루미늄네이트는 하기 화학식 2a 또는 화학식 2b로 표시되는 음이온일 수 있다.

[0048]           **【화학식 2a】**



[0049]           **【화학식 2b】**



[0050]           (상기 화학식 2a, 및 2b에서,

[0051]           M'는 보론 또는 알루미늄이고;



출원번호: 10-2004-0074307

[0052]  $R_6$  는 각각 독립적으로 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄소수 3 내지 20의 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 트리알킬실록시 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 분지형 트리아릴실록시가 치환된 탄소수 6내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)임)

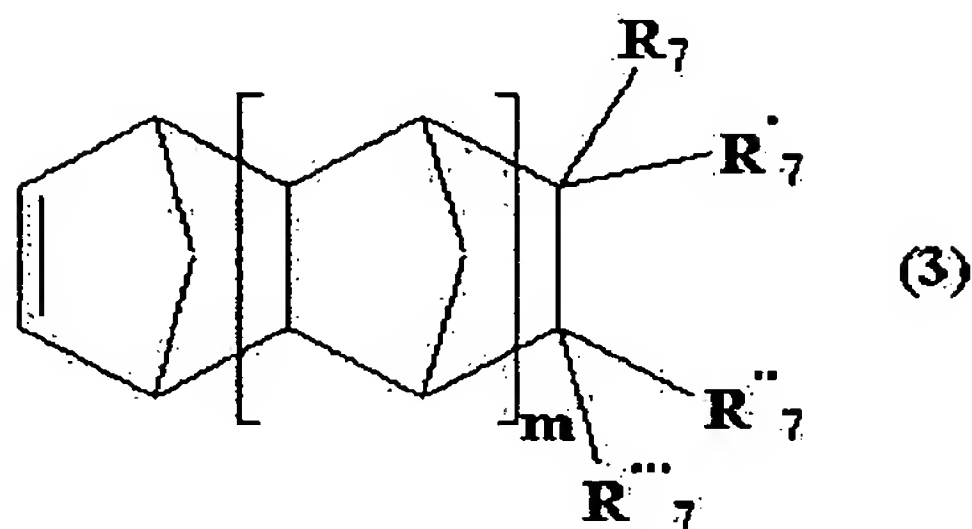
[0053] 본 발명에서 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조할 때 사용되는 단량체는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체이다. 고리형의 노보넨계 단량체 또는 노보넨 유도체는 최소한 하나의 노보넨(바이시클로[2,2,1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)) 단위를 포함하는 단량체를 뜻한다.

[0054] 본 발명의 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 적어도 하나 이상의 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 상기에서 설명한 촉매시스템의 존재 하에서 부가 중합하여 호모 중합체를 제조하거나, 서로 다른 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체들로 이루어진 이원 또는 삼원 공중합체를 제조하거나, 또는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 포함하지 않는 노보넨을 부가 중합하여 공중합하여 이원, 또는 삼원 공중합체를 제조할 수 있다.

[0055] 이와 같은 극성 작용기를 갖는 노보넨계 단량체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

출원번호: 10-2004-0074307

[0056] 【화학식 3】



[0057] (상기 식 3에서,

[0058]  $m$ 은 0 내지 4의 정수이고,

[0059]  $R_7$ ,  $R_7'$ ,  $R_7''$  및  $R_7'''$  중의 적어도 하나는 극성 작용기를 나타내며, 나머지는 비극성 작용기이고;

[0060]  $R_7$ ,  $R_7'$ ,  $R_7''$  및  $R_7'''$  는 서로 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0061] 상기 비극성 작용기는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 할로알킬(haloalkyl), 알케닐, 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐(alkynyl), 할로알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 알킬, 알케닐, 알키닐,

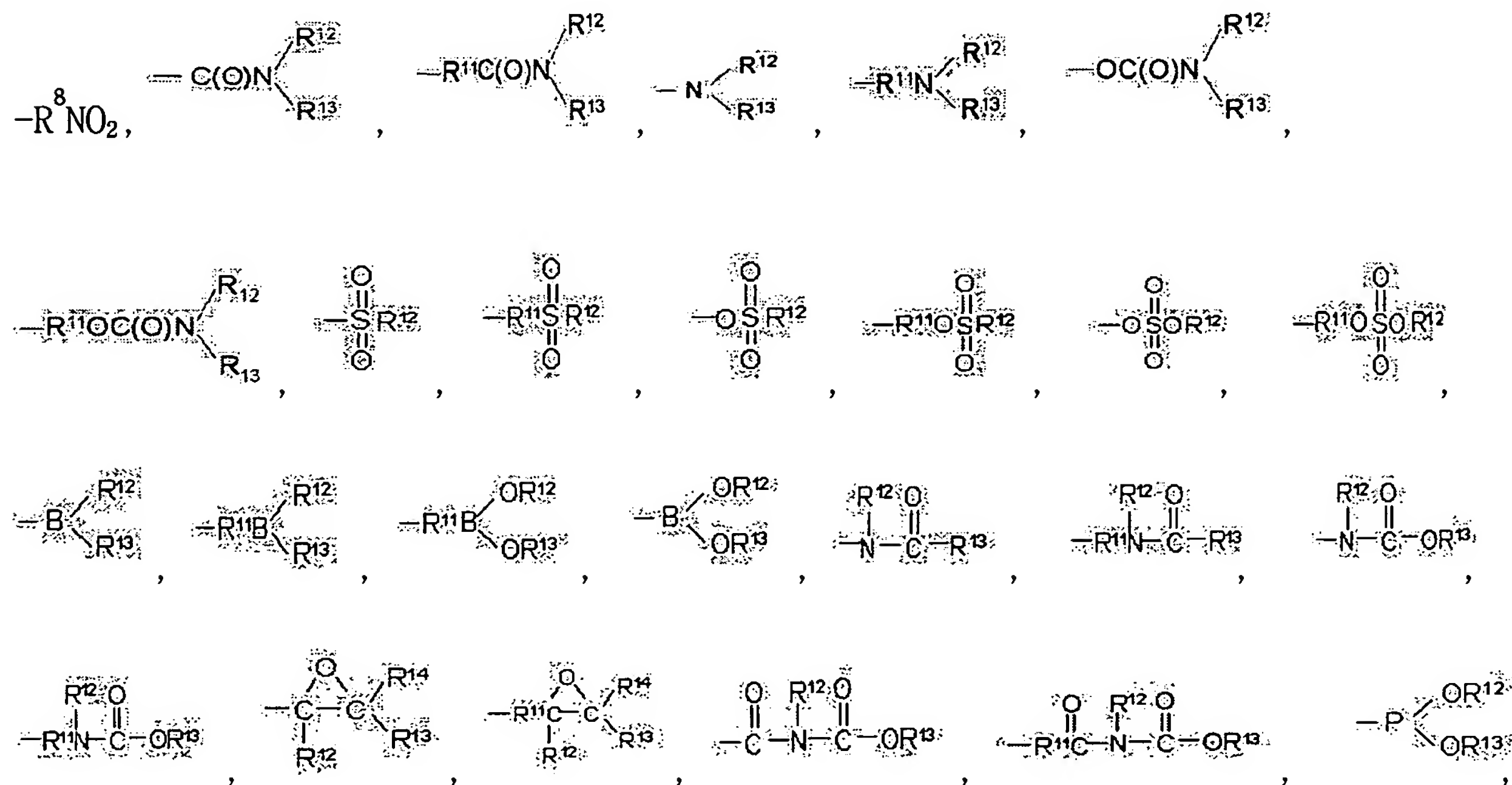
출원번호: 10-2004-0074307

할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 7

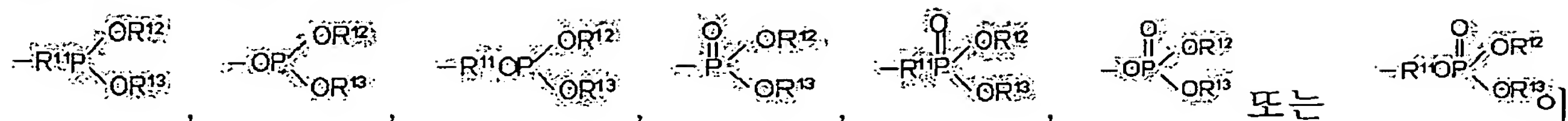
내지 15의 아랄킬(aralkyl)이고;

[0062] 상기 극성 작용기는 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로서,

[0063]  $-OR^9$ ,  $-OC(O)OR^9$ ,  $-R^8OC(O)OR^9$ ,  $-C(O)R^9$ ,  $-R^8C(O)R^9$ ,  $-OC(O)R^9$ ,  $-R^8OC(O)R^9$ ,  
 $-(R^8O)_k-OR^9$ ,  $-(OR^8)_k-OR^9$ ,  $-C(O)-O-C(O)R^9$ ,  $-R^8C(O)-O-C(O)R^9$ ,  $-SR^9$ ,  $-R^8SR^9$ ,  $-SSR^8$ ,  
 $-R^8SSR^9$ ,  $-S(=O)R^9$ ,  $-R^8S(=O)R^9$ ,  $-R^8C(=S)R^9$ ,  $-R^8C(=S)SR^9$ ,  $-R^8SO_3R^9$ ,  $-SO_3R^9$ ,  
 $-R^8N=C=S$ ,  $-NCO$ ,  $R^8-NCO$ ,  $-CN$ ,  $-R^8CN$ ,  $-NNC(=S)R^9$ ,  $-R^8NNC(=S)R^9$ ,  $-NO_2$ ,



출원번호: 10-2004-0074307



며;

[0064] (상기 작용기의 각각의 R<sup>8</sup>는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐, 할로알키닐; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬이고,

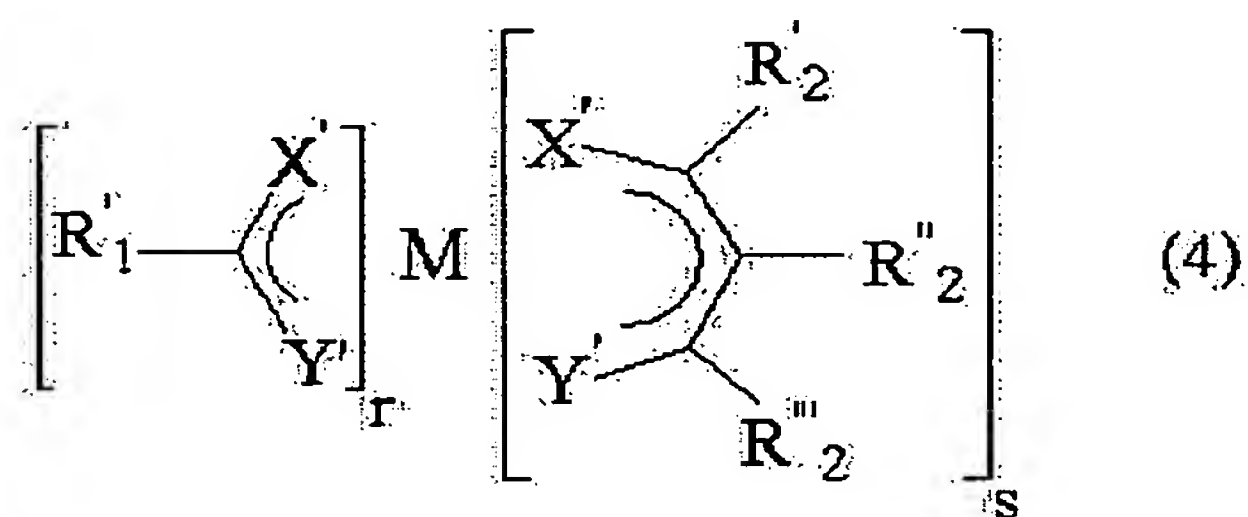
[0065] 상기 작용기의 각각의 R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup>은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐, 할로알키닐; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬; 또는 알콕시, 할로알콕시, 카보닐록시, 할로카보닐록시이며;

[0066] k는 1 내지 10의 정수임))

출원번호: 10-2004-0074307

[0067]           상기 촉매 시스템에서 전촉매와 조촉매는, 극성 작용기를 가진 고리형 올레핀에 대한 반응성을 고려할 때, 먼저, 하기 식 4와 식 5로 표시될 수 있는 것이 바람직하고;

[0068]           【화학식 4】



[0069]           (상기 식 4에서, X' 및 Y'는 각각 S 및 O 중에서 선택된 헤테로 원자이고;

[0070]           R<sub>1</sub>' , R<sub>2</sub>' , R<sub>2</sub>'' 및 R<sub>2</sub>'''는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며;

[0071]           M은 10족 금속이며;

[0072]           r 과 s는 0 내지 2 이고, r + s 는 2 임)

출원번호: 10-2004-0074307

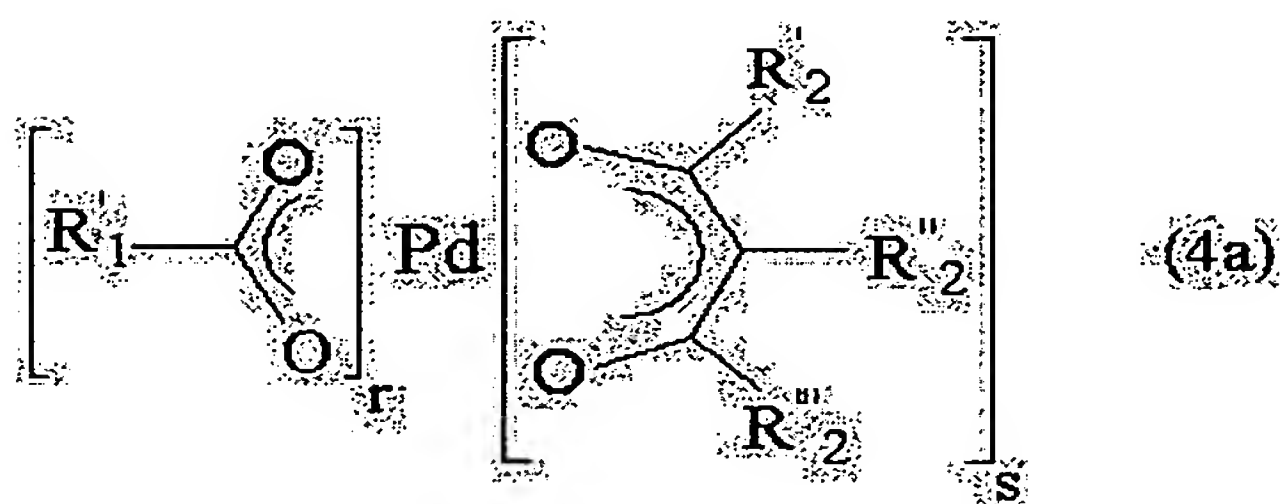
[0073] 【화학식 5】



[0074] (상기 식 5에서,  $R_4$  는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며; 이때 상기 각각의 치환기는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 20의 할로알킬임)

[0075] 다음으로, 하기 식 4a 및 상기 식 5로 표시될 수 있는 것이 보다 바람직하며;

[0076] 【화학식 4a】



[0077] (상기 식 4a에서  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_2''$  및  $R_2'''$  는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내

출원번호: 10-2004-0074307

지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴;  
탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수  
3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며;

[0078]  $r$  과  $s$  는 0 내지 2 이고,  $r + s$  는 2 임)

[0079] 마지막으로, 상기 식 4a로 표시될 수 있는 Pd 금속 함유 전촉매에서 금속에  
직접 배위 되는 헤테로 원자를 포함하는 리간드가 아세틸아세토네이트, 아세테이트  
인 전촉매, 상기 식 5로 표시되는 포스포늄을 가지는 염화합물 조촉매에서  $R_4$  가  
사이클로헥실, 부틸, 페닐기인 조촉매인 것이 가장 바람직하다.

[0080] 일반적인 유기금속 중합 촉매의 경우 중합 온도를 올리면 중합 수율이 증가  
하는 반면, 중합체의 분자량이 감소하거나 촉매가 열분해되어 중합 활성을 보이지  
않는 경향을 보인다 (Kaminsky et al. Angew. Chem. Int. Ed., 1985, vol 24, 507;  
Brookhart et al. Chem. Rev. 2000, vol 100, 1169; Resconi et al. Chem. Rev.  
2000, vol 100, 1253). 이처럼 중합 온도가 증가함에 따라서 분자량이 감소하게 되  
는 것은 촉매에 결합된 고분자의  $\beta$ -위치에 놓인 수소가 촉매로 이동함으로써 고분  
자 사슬이 촉매로부터 분리되기 때문이다.

[0081] 이에 비하여 노보넨 단량체의 극성 작용기는 상온에서는 양이온형 촉매와 상  
호 작용하여 노보넨의 이중결합이 삽입하는 촉매활성자리를 막음으로써 중합 수율  
과 분자량이 낮아지게 되지만, 중합온도를 증가시키면, 촉매에 결합된 노보넨 고분  
자의  $\beta$ -위치에 놓인 수소의 경우 노보넨 단량체 고유 특성상 촉매와 상호 작용할

출원번호: 10-2004-0074307

수 있는 입체 구조적인 환경을 형성하기 어렵고,  $\beta$ -수소가 축매로 이동하기 어렵기 때문에 분자량이 증가하게 된다(Kaminsky et al. Macromol. Symp. 1995, vol 97, 225). 따라서, 중합온도를 상승시킬 필요가 있으나, 종래에 알려진 극성 작용기를 포함하는 노보넨 중합체를 제조할 때 사용되는 축매들은 중합온도를 80 °C 이상으로 올리면 대부분 열분해되어 활성이 낮아서 고분자량의 중합체를 얻을 수 없었다.

[0082] 그러나 본 발명에 사용되는 축매의 경우, 80 °C 이상의 온도에서 분해되지 않을 정도로 열적으로 안정하여 고온에서 노보넨 단량체의 극성 작용기와 양이온형 축매와의 상호작용을 방해함으로써, 축매 활성자리를 형성시키거나 회복시킬 수 있기 때문에 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 높은 수율로 제조할 수 있다. 한편, 중합온도가 150 °C를 초과하는 때에는 상기 축매성분이 열분해되어 활성이 낮아져서 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 제조하기가 어렵다.

[0083] 본 발명에 사용되는 축매 혼합물은 i) 상기 화학식 1로 표시되는 10족 금속 함유 전축매와 ii) 상기 화학식 2로 표시되는 포스포늄을 함유하는 염화합물을 포함하는 조축매로 이루어진 것을 특징으로 하며 80 내지 150 °C의 중합온도에서 열분해되지 않으면서도 높은 활성을 나타낸다. 중합 방법에 대해서는 실시예 1에 의해서 보다 구체적으로 뒷받침되고 있다.

[0084] 본 발명에 조축매로서 사용되는 포스포늄을 함유하는 화합물은 전자적 안정화 능력을 가지며, 전이 금속 화합물을 열적, 화학적으로 활성화시키는 역할을 한



출원번호: 10-2004-0074307

다. 상기 10 족의 전이금속을 함유하는 전촉매에 대한 조촉매의 비율은 전촉매 1 몰에 대해 0.5 내지 10 몰일 수 있는데, 상기 조촉매의 몰수가 0.5몰 미만인 때에는 전촉매의 활성화 효과가 미약하고, 10몰을 초과할 때에는 과량의 포스포늄이 금속에 배위하여 입체적으로 노보넨 단량체 배위를 막고 전자적으로 양이온 형태의 촉매활성종이 지나치게 안정화되어 노보넨 단량체의 이중결합과 상호작용이 약해지고 그 결과 중합 수율과 분자량이 모두 감소하는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다. 이에 대해서는 실시예 2 내지 8에서 보다 구체적으로 뒷받침되고 있다.

[0085]        본 발명에 사용되는 상기 촉매 혼합물은 미립자 지지체상에 담지시켜 사용할 수도 있으며, 상기 미립자 지지체는 실리카, 티타니아, 실리카/크로미아, 실리카/크로미아/티타니아, 실리카/알루미나, 알루미늄 포스페이트겔, 실란화된 실리카, 실리카-히드로겔, 몬트모릴로로나이트 클레이 또는 제올라이트일 수 있다. 이처럼 미립자 지지체상에 담지시켜 사용하는 경우에는 용도에 따라 분자량 분포를 조절할 수 있고, 얻어지는 고분자의 겉보기 밀도를 향상시킬 수 있다는 이점이 있다.

[0086]        본 발명에 사용되는 상기 촉매 혼합물은 용매를 사용하지 않고 고체상으로 직접 투입할 수도 있으나, 용매 상에 이들을 혼합하여 활성화된 촉매 용액을 제조한 후 투입할 수 있으며, 상기 전촉매와 조촉매를 별도의 용액에 용해시켜 중합시 투입할 수도 있다. 상기 촉매 혼합물을 용매에 용해시키는 경우에 사용될 수 있는 용매로는 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 클로로벤젠 또는 그 혼합물 등을 들 수 있다.

[0087]        반응계 중의 유기용매의 총량은 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량에 대

출원번호: 10-2004-0074307

해 50% 내지 800%일 수 있으며, 50% 내지 400%인 것이 바람직한데, 50% 미만인 때에는 중합 반응중에 용액점도가 너무 높아 교반이 어려워지고 미반응 단량체가 남게 되어 중합 수율이 저하되며, 점도가 너무 높아 과량의 용매를 넣어 용액을 묽혀야 하기 때문에 상업화에 대한 문제점이 있고, 800%를 초과하는 때에는 중합 반응 속도가 느려 중합 수율과 분자량이 모두 감소하는 경향이 있다.

[0088]           본 발명에 사용되는 상기 촉매 혼합물은 상기 전촉매와 조촉매로 된 금속 촉매 착화합물일 수 있는데, 상기 촉매 혼합물을 사용량은 상기 전촉매 성분 기준으로 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 몰량 대비 1/2,500 내지 1/200,000의 범위 내일 수 있다. 즉, 종래의 촉매 시스템보다 훨씬 적은 양의 촉매를 사용하면서도 극성 작용기를 갖는 노보넨계 단량체를 높은 수율로 중합할 수 있는 것이다. 상기 사용량은 더욱 바람직하게는 1/5000 내지 1/20000이다.

[0089]           본 발명의 방법에 따라서 제조되는 극성 작용기를 포함하는 노보넨 부가 중합체는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 적어도 0.1 내지 99.9 몰% 포함하며, 이때 극성기를 포함하는 노보넨은 엔도, 엑소 이성질체 혼합물로 이루어져 있고 혼합물 조성비는 관계없다. 이에 대해서는 실시예 9 내지 11에서 보다 구체적으로 뒷받침되고 있다.

[0090]           본 발명의 부가 중합은 통상적인 노보넨계 중합체의 제조방법과 같이 노보넨계 단량체, 및 촉매를 용매에 용해 혼합하여 중합한다. 본 발명의 제조방법으로 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조하면 적어도 40% 이상의 고수율로 제조할 수 있으며, 제조되는 부가 중합체의 분자량(Mw)은 적어도 100,000

출원번호: 10-2004-0074307

이상의 고분자량을 가질 수 있다. 또한 부가 중합체를 이용하여 광학필름으로 제조한다면 분자량은 100,000 내지 1,000,000으로 조절하는 것이 바람직하다.

[0091] 따라서 종래에는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 지극히 낮은 수율로, 낮은 분자량으로만 제조가 가능하였지만, 본 발명의 제조방법은 높은 수율로 높은 분자량의 극성 작용기가 도입된 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조할 수 있다.

[0092] 본 발명에 따라 제조된, 극성 작용기를 갖는 노보넨계 중합체는 투명하며 금속이나 다른 극성 작용기를 가진 중합체에 대한 부착성이 우수하고, 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있는 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 우수한 고리형 올레핀 중합체이다. 또한 이 중합체는 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있고, 구리, 은, 또는 금과 같은 금속 기질(substrate)에 잘 부착될 수 있으며, 편광판의 보호필름 등으로 사용될 수 정도로 광학적 특성이 우수하며, 집적회로, 회로인쇄기판 또는 다중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재에 사용될 수 있다.

[0093] 본 발명은 상기 중합체를 이용하여 종래에는 제조할 수 없었던 복굴절율을 조절할 수 있는 광학 이방성 필름으로 제조할 수 있다. 이는 실시예 12, 13에서 보다 구체적으로 뒷받침되고 있다.

[0094] 일반적인 고리형 올레핀의 형태적인 유닛(conformational unit)은 하나 또는 두 개의 안정한 회전 상태를 가지므로 딱딱한(rigid) 페닐 고리를 주쇄로 한 폴리이미드와 같이 연장된 형태를 이룰 수 있다. 이러한 연장된 형태를 갖는 노보넨계

출원번호: 10-2004-0074307

고분자에 극성기를 도입하면, 간결한 형태를 갖고 있는 고분자의 경우보다 극성기의 도입으로 분자간의 상호작용이 증가하게 되며, 따라서 분자간의 충전(packing)에 지향 순서(directional order)를 갖게 되어 광학적, 및 전기적으로 이방성을 가질 수 있다는 것을 발견하였다.

[0095]           상기 복굴절률은 고리형 올레핀계 부가 중합체에 도입되는 극성 작용기의 종류와 함량에 따라 조절할 수 있으며, 특히 제조되는 두께 방향의 굴절률의 조절이 용이하여 다양한 모드의 LCD(Liquid crystal display)용 광학 보상 필름으로 제조할 수 있다.

[0096]           상기 광학 이방성 필름은 본 발명에 따른 상기 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름 또는 시트상으로 제조할 수 있으며, 1 종 이상의 이들 고리형 올레핀계 중합체의 블렌드로부터 필름을 제조할 수도 있다.

[0097]           고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름을 제조하는 방법은 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고분자 함량 5 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 중량%으로 용매에 투입하고 상온에서 교반하여 제조하는 것이 바람직하다. 이때 제조된 용액의 점도는 100 내지 10000 cps인 것이 용매 캐스팅에 바람직하며, 더욱 바람직하게는 300 내지 8000 cps이다. 또한, 상기 필름 제조시에는 필름의 기계적인 강도와 내열성, 내광성, 취급성을 개선하기 위하여 가소제, 열화방지제, 자외선 안정제, 또는 대전 방지제와 같은 첨가제를 첨가할 수 있다.

출원번호: 10-2004-0074307

[0098] 이와 같이 제조된 필름은 하기 수학적 식 1로 표시되는 리타레이션 값(Rth)이 70 내지 1000 nm인 광학 이방성 필름 특성을 갖는다:

[0099] 【수학적 식 1】

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d \quad (1)$$

[0100] (상기 수학적 식 1에서,

[0101]  $n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고;

[0102]  $n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이며;

[0103] d는 필름의 두께임.)

[0104] 이러한 광학 이방성 특성을 가지는 필름은 필름의 굴절률이  $n_x \cong n_y < n_z$  인 관계( $n_x$ 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고;  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이며;  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률임)를 만족하게 되어 다양한 모드의 액정디스플레이용 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 보상 필름으로 사용할 수 있다. 이는 실시예 1에서 보다 구체적으로 뒷받침되고 있다.

[0105] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0106] 하기의 제조에 및 실시예에서, 공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 쉘렌크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 사용하여 실시하였다. 핵자기 공명 스펙트럼은 브루커 300 스펙트로미터(Bruker 300

출원번호: 10-2004-0074307

spectrometer)를 사용하여 얻었으며,  $^1\text{H}$  NMR은 300 MHz에서 그리고  $^{13}\text{C}$  NMR은 75 MHz에서 측정하였다. 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하였다. TGA 및 DSC와 같은 열분석은 TA Instrument(TGA 2050; heating rate 10 K/min)를 이용하여 실시하였다. 톨루엔은 포타슘/벤조페논에서 증류하여 정제하였으며, 디클로로메탄과 클로로벤젠은  $\text{CaH}_2$ 에서 증류 정제하여 사용하였다.

[0107] 제조예 1

[0108] 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 제조

[0109] 2 L 고압반응기에 DCPD (dicyclopentadiene, 알드리치사 제조, 256.5 ml, 1.9 mol), 메틸아크릴레이트 (알드리치사 제조, 405 ml, 4.5 mol), 하이드로퀴논 (3.2 g, 0.03 mol)을 넣은 후 온도를 220°C까지 상승시켰다. 이를 300 rpm으로 교반 하면서 5 시간동안 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 50°C에서 생성물을 얻었다 (수율: 57.6 %, 엑소/엔도=58/42).

[0110]  $^1\text{H}$ -NMR (600MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 엔도:  $\delta$  6.17 (dd, 1H), 5.91 (dd, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.17 (b, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.88 (b, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.28 (m, 1H); 엑소:  $\delta$  6.09 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.01 (b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 1.51 (d, 1H), 1.34 (m, 2H).

출원번호: 10-2004-0074307

[0111] 제조예 2

[0112] 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 제조

[0113] 2 L 고압반응기에 DCPD (알드리치, 248 mL, 1.852 mol), 알릴아세테이트 (알드리치, 500 mL, 4.63 mol), 하이드로퀴논 (0.7 g, 0.006 mol)을 넣은 후 온도를 190 °C까지 상승시켰다. 이를 300 rpm로 교반하면서 5 시간동안 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류를 2 차에 걸쳐서 실시하여 56°C에서 생성물을 얻었다 (수율: 30 %, 엑소/엔도=57/43).

[0114]  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  6.17 ~5.91 (m, 2H), 4.15 ~ 3.63 (m, 2H), 2.91 ~ 2.88 (m, 2H), 2.38 (m, 1H) , 2.05 (s, 3H), 1.83 (m, 1H), 1.60 ~ 1.25 (m, 2H) , 0.57 (m, 1H ).

[0115] 제조예 3

[0116] [HP(Cy)<sub>3</sub>][C1]의 제조

[0117]  $\text{P(Cy)}_3$  (2.02 g, 7.2 mmol)를 250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 투입하고 디에틸에테르 (150 mL) 을 넣어 용해시켰다. 다음으로, 상온에서 HCl (14.4 mL, 1.0M in ether)를 투입하고 반응이 진행되는 동안 하얀색 침전물이 형성되었으며, 약 20분 정도 반응시키고 하얀색 침전을 유리필터를 통해 여과하고 디에틸에테르 (80 mL)로 세 번정도 세척한 다음, 상온에서 잔류용매를 진공을 통해 용매를 제거하고 [HP(Cy)<sub>3</sub>][C1] (86%, 1.95g)를 얻었다.



출원번호: 10-2004-0074307

[0118]  $^1\text{H}$ -NMR (600MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  7.02 ~6.23 (d, 1H,  $J_{\text{H-P}}=470$  Hz), 2.56 ~ 1.30 (m, 33H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (600MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  28.9 (d), 28.5 (d), 26.8 (d), 25.6 (s).  $^{31}\text{P}$ -NMR (600MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  22.98 (d,  $J_{\text{P-H}}=470$  Hz).

[0119] 제조예 4

[0120]  $[\text{HP}(\text{n-Bu})_3][\text{Cl}]$ 의 제조

[0121]  $\text{P}(\text{Cy})_3$  (2.0 g, 10.0 mmol)를 250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 투입하고 디에틸에테르 (150 mL) 을 넣어 용해시켰다. 다음으로, 상온에서  $\text{HCl}$  (20.0 mL, 1.0M in ether)를 투입하고 반응이 진행되는 동안 하얀색 침전물이 형성되었으며, 약 20분 정도 반응시키고 하얀색 침전을 유리필터를 통해 여과하고 디에틸에테르 (80 mL)로 세 번정도 세척한 다음 상온에서 잔류용매를 진공을 통해 용매를 제거하고  $[\text{HP}(\text{n-Bu})_3][\text{Cl}]$  (90%, 2.15g)를 얻었다.

[0122] 제조예 5

[0123]  $[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 제조

[0124] 글로브 박스 안에서 제조예 3에서 얻은  $[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{Cl}]$  (0.56g, 1.75 mmol)와  $[\text{Li}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (1.0g, 1.46 mmol)를 각각의 100 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 투입하고 디클로로메탄 (20 mL)을 넣어 용해시켰다. 다음으로, 상온에서



출원번호: 10-2004-0074307

[HP(Cy)<sub>3</sub>][Cl] 용액을 [Li][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 용액쪽으로 천천히 적가하였다. 1시간 정도 반응 후 미반응물을 유리필터를 통해 거르고 용매 5 mL 정도 될 때까지 진공하에 용매를 제거한 다음, -78 °C로 온도를 낮추고 디에틸에테르 (30 mL)를 넣어 재결정하였다. 마지막으로 상기 용액을 따르고 디에틸에테르 (30 mL)로 세 번정도 세척한 후, 상온에서 잔류용매를 진공을 통해 용매를 제거하고 [HP(Cy)<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (90%, 1.26g)를 얻었다.

[0125] <sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ 5.32 ~4.65 (d, 1H, J<sub>H-P</sub>=440 Hz), 2.43 ~1.33 (m, 33H); <sup>13</sup>C-NMR (600MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : δ 149.7, 148.1, 139.7, 139.2, 138.1, 138.0, 137.8, 136.2, 125.1, 124.9, 29.0, 28.8, 26.7 (d), 25.4 (s). <sup>31</sup>P-NMR (600MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 31.14 (d, J<sub>P-H</sub>=440 Hz). <sup>19</sup>F-NMR (600MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : -130.90, -161.51, -163.37.

[0126] 제조예 6

[0127] [HP(n-Bu)<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]의 제조

[0128] 글로브 박스 안에서 제조예 4에서 얻은 [HP(n-Bu)<sub>3</sub>][Cl] (0.42g, 1.75 mmol)와 [Li][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (1.0g, 1.46 mmol)를 각각의 100 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 투입하고 디클로로메탄 (20 mL)을 넣어 용해시켰다. 다음으로, 상온에서

출원번호: 10-2004-0074307

[HP(Cy)<sub>3</sub>][Cl] 용액을 [Li][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 용액쪽으로 천천히 적가한 다음, 1시간 정도 반응후 미반응물을 유리필터를 통해 거르고 용매 5 mL 정도 될 때까지 진공하에 용매를 제거하였다. 다음으로, -78℃로 온도를 낮추고 디에틸에테르 (30 mL)를 넣어 재결정한 후, 상기 용액을 따르고 디에틸에테르 (30 mL)로 세 번정도 세척하였다. 마지막으로, 상온에서 잔류용매를 진공을 통해 용매를 제거하고 [HP(Cy)<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (87%, 1.12g)를 얻었다.

[0129] 실시예 1

[0130] 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합

[0131] 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(MENB, 10mL, 55.6mmol)를 250 mL 쉬렌크플라스크에 투입하고 Pd(OAc)<sub>2</sub> (OAc=acetate, 2.5 mg, 11 μmol)와 [HP(Cy)<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (21.1 mg, 22 μmol)를 250 mL 쉬렌크플라스크에 투입하고 디클로로메탄 1 mL를 넣어 용해시켰다. 다음으로 90℃에서 촉매용액을 실린지를 통해 상기 단량체에 적가하고, 90℃에서 10 시간동안 반응 시킨후 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 용해시킨 다음, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 80℃로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 8.4 g (투입된 단량체 총량기준 80.5 중량%)를 얻었다. 분자량(Mw)은 200,400 이고, Mw/Mn은 2.02이었다.

출원번호: 10-2004-0074307

[0132] 실시예 2~8

[0133] 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합

[0134]  $[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  양을  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  몰대비 2:1, 1:1, 2:3, 1:2, 1:4, 1:8 로

변화시켜 5-노보넨-2-알릴아세테이트를 중합하였다. 상기 제조예 2의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (4 mL, 24.7 mmol)과 톨루엔 (12 mL)를 100 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하고 촉매로  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1.1 mg, 4.9  $\mu\text{mol}$ )와 여러 가지 당량비로 변화한  $[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 를 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인후 단량체 용액에 투입하고 4 시간동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 중합 반응과 폴리머 회수 과정은 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합체를 제조하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0135] 【표 1】

구 분	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (mg)	$[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (mg)	Pd/B	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
실시예 2	1.1	2.4	2/1	1.77	43.2	333,400	2.11
실시예 3	1.1	4.7	1/1	3.52	86.0	272,800	2.28
실시예 4	1.1	7.1	2/3	3.82	93.2	260,000	2.56
실시예 5	1.1	9.5	1/2	3.83	93.4	256,300	2.49
실시예 6	1.1	19.0	1/4	3.80	90.5	221,600	2.45
실시예 7	1.1	28.4	1/6	3.39	82.7	194,100	2.25
실시예 8	1.1	38.0	1/8	3.30	80.5	193,200	2.20

[0136] 실시예 9

[0137] 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 노보넨 부가 공중합체 제조

출원번호: 10-2004-0074307

[0138] 250 ml 쉬렌크 플라스크에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 (16.74 g), 노보넨 (4.44 g) 및 용매로 정제된 톨루엔 37 ml를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (2 ml)에 녹인  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (4.79 mg)와  $[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (40.4 mg)을 투입하고 10시간동안 90℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 10 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65℃로 24 시간동안 건조하여 노보넨과 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 14.86 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 70.2 중량 %). 이 중합체의 중량평균 분자량 ( $M_w$ )은 184,000 이고,  $M_w/M_n$ 은 2.12 이었다.

[0139] 실시예 10

[0140] 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸노보넨 부가 공중합체 제조

[0141] 250 ml 쉬렌크 플라스크에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 (14.64 g), 부틸노보넨 (6.14 g) 및 톨루엔 (37 ml)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (2 ml)에 녹인  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (4.19 mg)과  $[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (32.8 mg)을 투입하고 10 시간 동안 90℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 10 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65℃로 24 시간동안 건조하여 부틸노보넨과 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 13.7 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 65.9 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량( $M_w$ )은 157,000

출원번호: 10-2004-0074307

이었고, Mw/Mn은 2.13이었다.

[0142] 실시예 11

[0143] 5-노보넨-2-알릴아세테이트 / 부틸노보넨 부가 공중합체 제조 (촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )

[0144] 250 ml 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (8.2 g), 부틸노보넨 (3.2 g) 및 톨루엔 (36 ml)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (2 ml)에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3.2mg)와  $[\text{HP}(\text{Cy})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (27.0 mg)를 투입하고 4 시간동안 90℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 4 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간동안 건조하여 부틸노보넨과 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르의 공중합체 9.30 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 81.7 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 218,300 이었고, Mw/Mn은 3.52 이었다.

[0145] 비교예 1

[0146] 5-노보넨-2-카복실산 중합

[0147] 5-노보넨-2-카복실산 10 g과  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_2]_2$  100 mg 를 반응 플라스크에 채우고 140 ℃에서 10.5 시간 반응시켜, 5.75 g 의 중합체를 얻었고 분자량은 1129 였다.

[0148] 비교예 2

[0149] 5-노보넨-2-메틸-데카닐아세테이트 중합

출원번호: 10-2004-0074307

[0150] 5-노보넨-2-메틸-데카닐아세테이트 (1.03 g, 3.7 mmol)을 쉬렌크 플라스크에 담고 다른 플라스크에  $[(\text{Allyl})\text{PdCl}]_2$  (13.15 mg,  $3.60 \times 10^{-2}$  mmol) 과  $\text{AgSbF}_6$  (35 mg,  $10.1 \times 10^{-2}$  mmol) 를 담고 클로로벤젠 2 mL 를 넣어 녹인다.  $\text{AgCl}$  침전물을 거르고 상온에서 단량체쪽으로 적가하고 24시간동안 반응시킨다. 중합수율은 1.01 g (98%) 이고 중량평균분자량은 58,848 이었다.

[0151] 비교예 3

[0152] 5-노보넨-2-알릴아세테이트 중합

[0153] 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5.0 g, 30 mmol)에  $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 를 넣는다.  $[(\text{Allyl})\text{PdCl}]_2$  (0.55 mg, 0.0015 mmol) 과  $\text{P}(\text{Cy})_3$  (0.84 mg, 0.0030 mmol) 를 톨루엔 0.1 mL 에 녹이고 단량체쪽으로 적가한다. 65 °C에서 4 시간 반응시켰을 때 0.25 g (5%) 의 중합체를 얻었다.

[0154] 비교예 4

[0155]  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  와 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 촉매계  
에 의한 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합

[0156] 250 mL 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5 mL, 30.9 mmol)과 톨루엔 (15 mL)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1.4 mg, 6.2 mol) 과 디메틸아닐리늄 테트라키스 (펜타플루오로페닐) 보레이트 (10.9 mg, 13.6 mol)를 투입하고 18 시간동안 90 에서 교반하면서 반응

출원번호: 10-2004-0074307

시켰다. 18 시간동안 반응시킨 후 반응물을 과량의 에탄올에 투입하였으나 중합체 침전물을 얻지 못했다.

[0157] 실시예 12~13

[0158] 광학 이방성 필름의 제조

[0159] 상기 실시예 1 및 2에서 얻은 중합체를 하기 표 2의 조성과 같이 혼합하여 코팅 용액을 제조하고, 이 코팅 용액을 나이프 코터 또는 바코터를 이용하여 유리 기판 위에서 캐스팅 한 후, 상온에서 1 시간 건조하고, 다시 질소 분위기 하에 100 ℃에서 18 시간 동안 건조하였다. 건조 후 -10 ℃에서 10 초간 보관한 후 나이프 (knife)로 유리 기판 위의 필름을 박리하여 두께 편차가 2 % 미만인 균일한 두께의 투명 필름을 얻었다. 이들 필름에 대한 두께와 400 내지 700 nm에서의 광 투과도를 하기 표 2에 함께 나타내었다.

[0160] **【표 2】**

구 분	필름 용액 조성		필름 물성	
	폴리머(중량부)	용매(중량부)	두께( $\mu\text{m}$ )	광 투과도(%)
실시예 12	실시예 1에서 제조된 폴리머	THF 560	114	92
실시예 13	실시예 2에서 제조된 폴리머	MC 360, 및 TOLUENE 200	120	92

[0161] 상기 표 2에서,

[0162] THF는 테트라하이드로퓨란이고, MC는 메틸렌클로라이드이다.

[0163] 시험예 1

[0164] 광학 이방성 측정

출원번호: 10-2004-0074307

[0165]       상기 실시예 12 및 13에 의한 투명 필름은 각각 아베(Abbe) 굴절계를 이용하여 굴절률( $n$ )을 측정하고, 자동 복굴절계(왕자 계측 기기 제조; KOBRA-21 ADH)를 이용하여 면내의 위상차 값( $R_e$ )을 측정하고, 입사광과 필름면과의 각도가  $50^\circ$  때의 위상차 값( $R_\theta$ )을 측정하고, 하기 수학식 2에 따라서 필름 두께 방향(과 면 내의  $x$ -axis와의 위상차 값( $R_{th}$ )을 구하였다.

[0166]       【수학식 2】

$$R_{th} = \frac{R_\theta \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

[0167]       또한  $R_e$  와  $R_{th}$  값에서 필름의 두께를 나누어 굴절률차 ( $n_x - n_y$ )와 굴절률차 ( $n_y - n_z$ )를 구하였다. 하기 표 3에 각각의 투명 필름의 ( $n_x - n_y$ ),  $R_\theta$  ,  $R_{th}$ , ( $n_y - n_z$ )를 나타내었다.

[0168]       【표 3】

	$n$ (굴절률)	$(n_x - n_y) \times 10^3$	$R_{th} (nm/\mu m)$	$(n_y - n_z) \times 10^3$
실시예 12	1.52	0.008	-	-
실시예 13	1.50	0.009	2.13	2.13

[0169]       또한  $n_y > n_z$  인 트리아세테이트 셀룰로즈 필름을 겹쳐서  $R_\theta$ 를 측정하였을 경우 모든 고리형 올레핀계 필름의  $R_\theta$ 값이 증가하였으며, 이는 고리형 올레핀계 필름



출원번호: 10-2004-0074307

의  $R_{th}$ 는 두께 방향으로 네가티브 복굴절률(negative birefringence;  $n_y > n_z$ )에 의한 것임을 보여준다.

### 【발명의 효과】

[0170] 본 발명에 의한 올레핀 중합용 촉매와 이를 이용한 중합체 제조 방법에 따르면, 우수한 열적 화학적 안정성을 가지는 촉매 시스템으로 인하여, 모노머의 극성 작용기에 의한 촉매의 비활성화를 억제할 수 있기 때문에, 폴리올레핀 중합시 중합체의 분자량이 100,000이상이고, 중합수율도 60%이상인 폴리올레핀을 제조할 수 있으며, 촉매의 활성이 우수하기 때문에, 촉매 대 모노머의 사용량을 1/5000 내지 1/20,000의 범위로 사용할 수 있어, 촉매 잔사를 제거하는 단계가 필요없다.

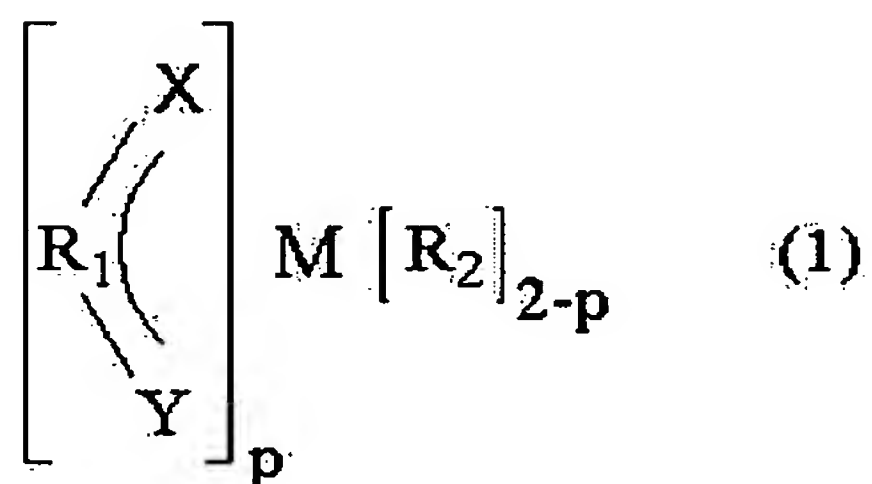
## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 단량체를 중합시키는 상기 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템에 있어서,

i) 하기 식 1로 표시되는 금속에 직접 배위 되는 헤테로 원자를 포함하는 리간드를 가지는 10족 금속 함유 전촉매; 및

ii) 하기 식 2로 표시되는 포스포늄을 가지는 염화합물을 포함하는 조촉매로 이루어진 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템:



(상기 식 1에서, X 및 Y 는 각각 S, O 및 N 중에서 선택된 헤테로 원자이거나;

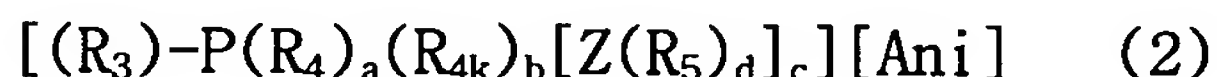
이러한 헤테로 원자들에 다시 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이 연결된 구조이고;

출원번호: 10-2004-0074307

$R_1$  및  $R_2$  은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며;

M은 10족 금속이며;

p는 0 내지 2임)



(상기 식 2에서, a, b, c는 0 내지 3의 정수이고  $a+b+c=3$  이며;

Z는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

d는, Z가 산소 또는 황인 경우 1이고, Z가 질소인 경우 2이며, Z가 실리콘인 경우 3이며;

$R_3$  은 수소 또는 알킬, 아릴기이고;

$R_4$  및  $R_{4k}$ ,  $R_5$  는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형

출원번호: 10-2004-0074307

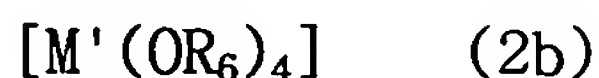
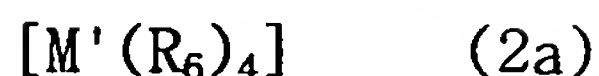
알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알콕시)실릴; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬)실록시; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실록시; 트리(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고, 이때 상기 각각의 치환기는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 20의 할로알킬이며;

[Ani]은 상기 화학식 1의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄네이트,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{AsF}_6]^-$ , 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate;  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate;  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2]^-$ ), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate;  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2]^-$ ), 퍼클로레이트(perchlorate;  $[\text{ClO}_4]^-$ ), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate;  $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$ ),  $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ , 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 비치환된 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나임)

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 식 2의 보레이트 또는 알루미늄네이트가 하기 식 2a 또는 2b로 표시되는 음이온으로 이루어진 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템:

출원번호: 10-2004-0074307



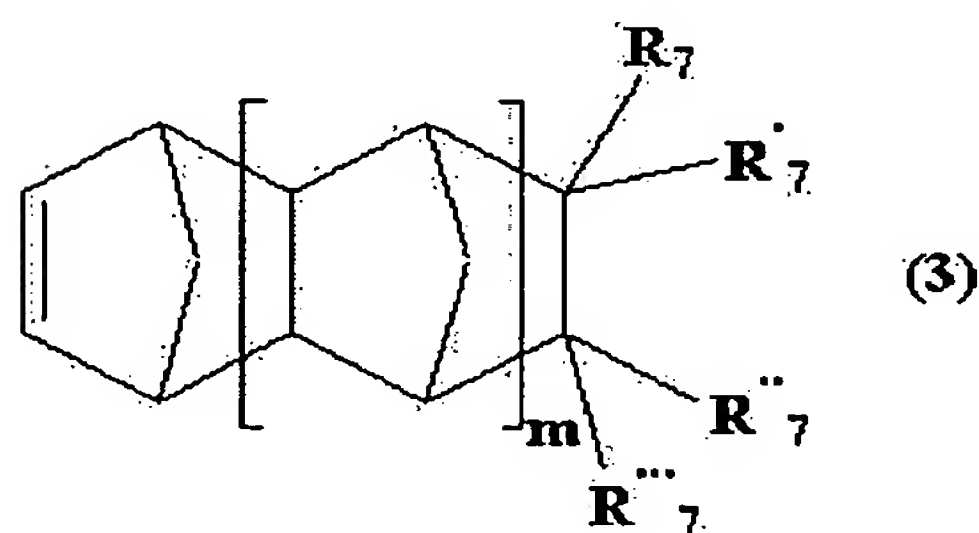
(상기 식 2a, 및 2b에서,

M'는 보론 또는 알루미늄이고;

R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 트리알킬실록시 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 분지형 트리아릴실록시가 치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)임)

### 【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 촉매 시스템이 적용되는 상기 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 단량체가 하기 식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템:



(상기 식 3에서,

출원번호: 10-2004-0074307

m은 0 내지 4의 정수이고,

$R_7$ ,  $R_7'$ ,  $R_7''$  및  $R_7'''$  중의 적어도 하나는 극성 작용기를 나타내며, 나머지는

비극성 작용기이고;

$R_7$ ,  $R_7'$ ,  $R_7''$  및  $R_7'''$  는 서로 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화

시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

상기 비극성 작용기는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 할로알킬(haloalkyl), 알케닐, 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐(alkynyl), 할로알키닐(alkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이고;

상기 극성 작용기는 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)로서,

$-OR^9$ ,  $-OC(O)OR^9$ ,  $-R^8OC(O)OR^9$ ,  $-C(O)R^9$ ,  $-R^8C(O)R^9$ ,  $-OC(O)R^9$ ,  $-R^8OC(O)R^9$ ,  $-(R^8O)_k-$

$OR^9$ ,  $-(OR^8)_k-OR^9$ ,  $-C(O)-O-C(O)R^9$ ,  $-R^8C(O)-O-C(O)R^9$ ,  $-SR^9$ ,  $-R^8SR^9$ ,  $-SSR^8$ ,  $-R^8SSR^9$ ,

출원번호: 10-2004-0074307

$-S(=O)R^9$ ,  $-R^8S(=O)R^9$ ,  $-R^8C(=S)R^9$ ,  $-R^8C(=S)SR^9$ ,  $-R^8SO_3R^9$ ,  $-SO_3R^9$ ,  $-R^8N=C=S$ ,  $-NCO$ ,

$R^8-NCO$ ,  $-CN$ ,  $-R^8CN$ ,  $-NNC(=S)R^9$ ,  $-R^8NNC(=S)R^9$ ,  $-NO_2$ ,  $-R^8NO_2$ ,  $-C(O)N\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,

$-R^{11}C(O)N\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,  $-N\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,  $-R^{11}N\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,  $-OC(O)N\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,  $-R^{11}OC(O)N\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -S-R^{12} \\ || \\ O \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -R^{11}S-R^{12} \\ || \\ O \end{matrix}$ ,

$\begin{matrix} O \\ || \\ -O-S-R^{12} \\ || \\ O \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -R^{11}O-S-R^{12} \\ || \\ O \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -O-SO-R^{12} \\ || \\ O \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -R^{11}O-SO-R^{12} \\ || \\ O \end{matrix}$ ,  $-B\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,  $-R^{11}B\begin{matrix} R^{12} \\ R^{13} \end{matrix}$ ,  $-R^{11}B\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix}$ ,

$-B\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} R^{12}O \\ || \\ -N-C-R^{13} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} R^{12}O \\ || \\ -R^{11}N-C-R^{13} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} R^{12}O \\ || \\ -N-C-OR^{13} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} R^{12}O \\ || \\ -R^{11}N-C-OR^{13} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ | \\ -C-C\begin{matrix} R^{14} \\ R^{13} \end{matrix} \\ | \\ R^{12} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ | \\ -R^{11}C-C\begin{matrix} R^{14} \\ R^{13} \end{matrix} \\ | \\ R^{12} \end{matrix}$ ,

$\begin{matrix} O & R^{12}O \\ || & || \\ -C-N-C-OR^{13} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O & R^{12}O \\ || & || \\ -R^{11}C-N-C-OR^{13} \end{matrix}$ ,  $-P\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix}$ ,  $-R^{11}P\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix}$ ,  $-OP\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix}$ ,  $-R^{11}OP\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix}$ ,

$\begin{matrix} O \\ || \\ -P\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -R^{11}P\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix} \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} O \\ || \\ -OP\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix} \end{matrix}$  또는  $\begin{matrix} O \\ || \\ -R^{11}OP\begin{matrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{matrix} \end{matrix}$  이며;

(상기 작용기의 각각의  $R^8$ 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐, 할로알키닐; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치

출원번호: 10-2004-0074307

환되거나 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬이고,

상기 작용기의 각각의  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{13}$  은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 할로알킬, 알케닐, 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 분지형 알키닐, 할로알키닐; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬; 또는 알콕시, 할로알콕시, 카보닐록시, 할로카보닐록시이며;

k는 1 내지 10의 정수임))

#### 【청구항 4】

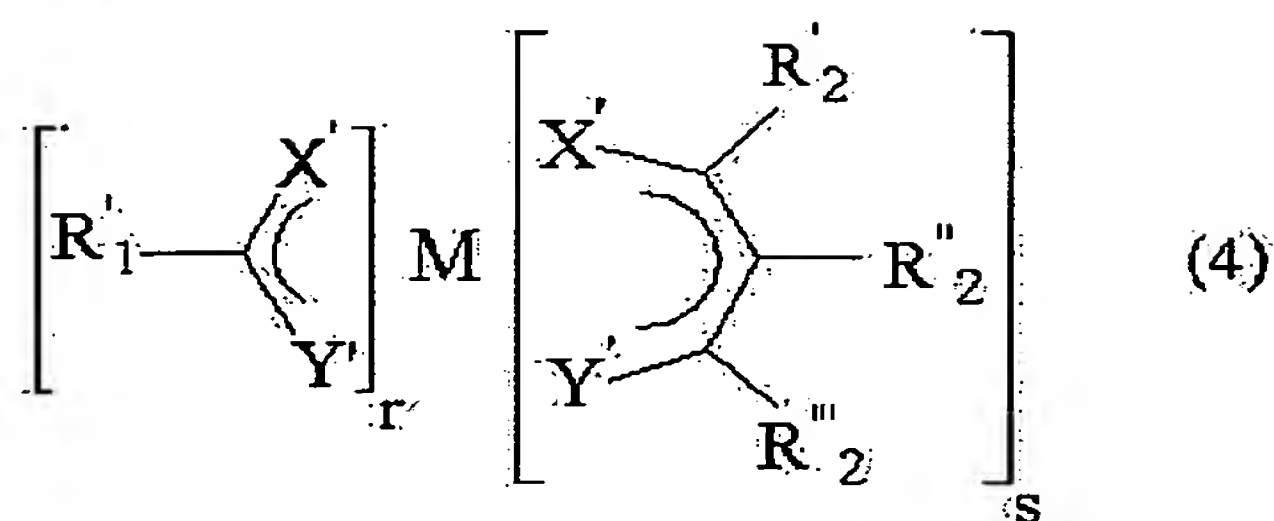
제 1항에 있어서, i) 전촉매와 ii) 조촉매가 각각

i) 하기 식 4로 표시되는 금속에 직접 배위 되는 헤테로 원자를 포함하는 리간드를 가지는 10족 금속 함유 전촉매; 및

ii) 하기 식 5로 표시되는 포스포늄을 가지는 염화합물을 포함하는 조촉매로 이루어진 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템:



출원번호: 10-2004-0074307



(상기 식 4 에서, X' 및 Y' 는 각각 S 및 O 중에서 선택된 헤테로 원자이고;

R<sub>1</sub>' , R<sub>2</sub>' , R<sub>2</sub>'' 및 R<sub>2</sub>''' 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며;

M은 10족 금속이며;

r 과 s는 0 내지 2 이고, r + s 는 2 임)



(상기 식 6에서, R<sub>4</sub> 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며; 이때 상기 각각의 치환기는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 20의 할로

출원번호: 10-2004-0074307

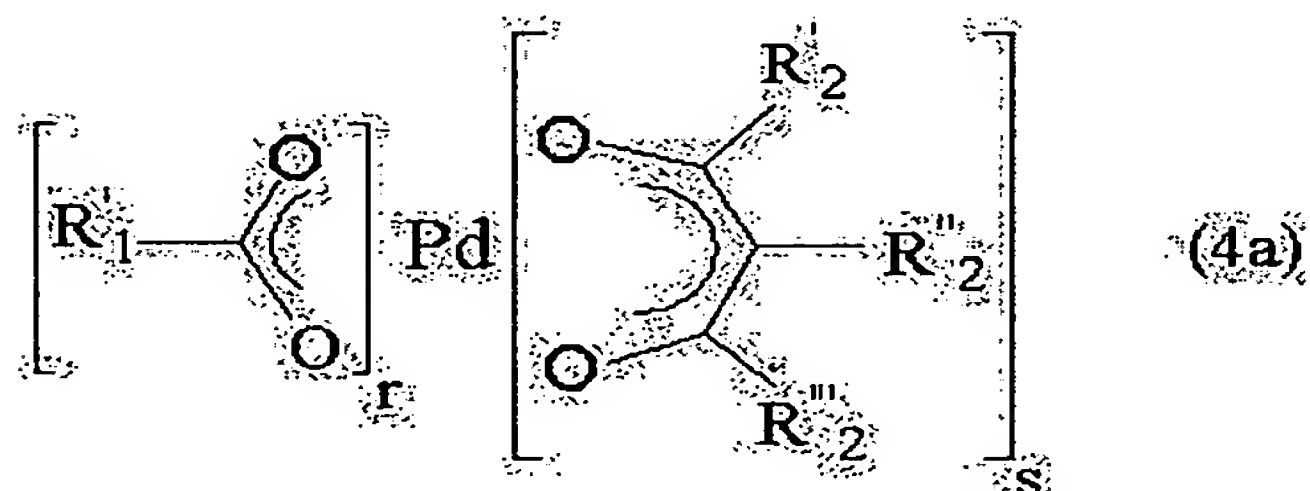
알킬이며; [Ani]은 상기 화학식 1의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄네이트,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{AsF}_6]^-$ , 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate;  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate;  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2]^-$ ), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate;  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2]^-$ ), 퍼클로레이트(perchlorate;  $[\text{ClO}_4]^-$ ), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate;  $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$ ),  $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ , 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 비치환된 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나임)

#### 【청구항 5】

제 4항에 있어서, i) 전촉매와 ii) 조촉매가 각각

i) 하기 식 4a로 표시되는 금속에 직접 배위 되는 O 원자를 포함하는 리간드를 가지는 Pd 금속 함유 전촉매; 및

ii) 상기 식 5로 표시되는 포스포늄을 가지는 염화합물을 포함하는 조촉매로 이루어진 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템:



출원번호: 10-2004-0074307

(상기 식 4a에서  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_2''$ , 및  $R_2'''$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 시클로 알킬; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며;

$r$  과  $s$ 는 0 내지 2 이고,  $r + s$  는 2 임)

#### 【청구항 6】

제 5항에 있어서, i) 전촉매와 ii) 조촉매가 각각

i) 상기 식 4a로 표시되는 Pd 금속 함유 전촉매에서 금속에 직접 배위 되는 데로 원자를 포함하는 리간드가 아세틸아세토네이트, 아세테이트인 전촉매; 및

ii) 상기 식 5으로 표시되는 포스포늄을 가지는 영화합물 조촉매에서  $R_4$  가 사이클로헥실, 부틸, 페닐기인 조촉매로 이루어진 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매시스템:

#### 【청구항 7】

극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체 제조방법에 있어서,

i) 상기 제 1, 4, 5, 6항 중 어느 한 항의 전촉매와 조촉매로 이루어진 촉매 시스템을 제조하는 단계: 및

ii) 상기 촉매 혼합물을, 80℃ 내지 150℃의 온도범위에서, 상기 제 3항의

출원번호: 10-2004-0074307

단량체를 포함하는 유기 용액과 접촉시켜 부가중합 반응을 일으켜 부가중합체를 얻는 단계

를 포함하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 부가중합체의 제조방법.

#### 【청구항 8】

제 7항에 있어서, 상기 10 족의 전이금속을 함유하는 전촉매에 대한 조촉매의 비율이 전촉매 1 몰에 대해 0.5 내지 10 몰로 이루어진 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합체 제조방법.

#### 【청구항 9】

제 7항에 있어서, 상기 촉매 혼합물을 미립자 지지체상에 담지시킨 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매 시스템 및 이를 이용한 중합체 제조방법.

#### 【청구항 10】

제 9항에 있어서, 상기 미립자 지지체는 실리카, 티타니아, 실리카/크로미아, 실리카/크로미아/티타니아, 실리카/알루미나, 알루미늄 포스페이트겔, 실란화된 실리카, 실리카 히드로겔, 몬트모릴로로나이트 클레이 또는 제올라이트인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매 시스템 및 이를 이용한 중합체 제조방법.

#### 【청구항 11】

제 7항에 있어서, 상기 촉매 혼합물을 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔,

출원번호: 10-2004-0074307

클로로벤젠 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 유기용매에 용해시켜 사용하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 12】**

제 7항에 있어서, 반응계 중의 유기용매의 총량은 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량 대비 50 내지 800%인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 13】**

제 1, 4, 5, 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 혼합물은 상기 전촉매와 조촉매로 된 금속 촉매 착화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체 제조용 촉매 시스템 및 이를 이용한 중합체의 제조방법.

**【청구항 14】**

제 7항에 있어서, 상기 촉매 혼합물을 고체상으로 단량체 용액에 투입하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 15】**

제 7항에 있어서, 상기 촉매 혼합물을 상기 전촉매 성분 기준으로 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 몰량 대비 1/2,500 내지 1/200,000의 양으로 반응계에 투입하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 16】**

제 7항에 있어서, 상기 단량체 용액이 극성 작용기를 포함하지 않는 고리형 올레핀계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 17】**

제 7항에 있어서, 상기 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체가 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 호모중합체, 서로 다른 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 단량체들의 공중합체, 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 단량체와 극성 작용기를 포함하지 않는 고리형 올레핀계 단량체의 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 18】**

제 7항에 있어서, 상기 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체는 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 100,000 내지 1,000,000인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법.

**【청구항 19】**

제 7항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 중량평균 분자량( $M_w$ )이 100,000 이상인 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체.

**【청구항 20】**

제 7항 내지 제 18항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 중량평균 분자

출원번호: 10-2004-0074307

량(Mw)이 100,000 이상인 극성 작용기를 갖는 고리형 올레핀계 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름.

【청구항 21】

제 20항에 있어서, 상기 광학 이방성 필름이 하기 식 4로 표시되는 리타레이션 값( $R_{th}$ )이 70 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 광학 이방성 필름:

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d \quad (1)$$

(상기 식 7에서,

$n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고;

$n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이며;

$d$ 는 필름의 두께임.)

【청구항 22】

제 20항에 있어서, 상기 광학 이방성 필름의 굴절률은  $n_x \cong n_y < n_z$  인 관계( $n_x$ 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고;  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이며;  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률임)를 만족하는 액정디스플레이용 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 보상 필름인 것을 특징으로 하는 광학 이방성 필름.